



PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **2002038093 A**(43) Date of publication of application: **06.02.02**

(51) Int. Cl. **C09D183/14**
B05D 3/02
B05D 7/00
B05D 7/24
C09D185/00
G03G 15/16
G03G 15/20

(21) Application number: **2000225041**(22) Date of filing: **26.07.00**(71) Applicant: **SUZUKA FUJI XEROX CO**
LTDNIPPON STEEL CORP(72) Inventor: **SHIMIZU YUKO**
SHINDO TAKUYA
KATAYAMA SHINGO
YAMADA NORIKO

(54) **THICK-FILM-FORMING COATING FLUID,**
THICK-FILM-FORMING MEMBER AND
THICK-FILM-FORMING METHOD

(57) Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a thick-film-forming coating fluid for forming a thick organic-inorganic hybrid film by the sol-gel process, the film suffering no reduction in the super water-repellency and releasability and having no fear of crack initiation, a thick-film-forming member and a thick-film-forming method.

SOLUTION: There are provided a thick-film-forming coating fluid which is a sol comprising a metal and/or a semimetal alkoxide and an organosilicon compound, wherein the metal and/or semimetal alkoxide is incorporated in an amount of 2.5 mol or more per liter of a solvent, and the thick-film-forming coating fluid wherein the organosilicon compound is a silanol-terminated polydimethylsiloxane, and the coating fluid is added with a filler, the filler being a polytetrafluoroethylene.

COPYRIGHT: (C)2002,JPO

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2002-38093

(P2002-38093A)

(43) 公開日 平成14年2月6日 (2002.2.6)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テマコード* (参考)
C 0 9 D 183/14		C 0 9 D 183/14	2 H 0 3 2
B 0 5 D 3/02		B 0 5 D 3/02	Z 2 H 0 3 3
7/00		7/00	H 4 D 0 7 5
7/24	3 0 1	7/24	3 0 1 J 4 J 0 3 8
	3 0 2		3 0 2 Y
審査請求 未請求 請求項の数 8 O L (全 6 頁) 最終頁に続く			

(21) 出願番号 特願2000-225041 (P2000-225041)

(22) 出願日 平成12年7月26日 (2000.7.26)

(71) 出願人 000251288

鈴鹿富士ゼロックス株式会社

三重県鈴鹿市伊船町1900番地

(71) 出願人 000006655

新日本製鐵株式会社

東京都千代田区大手町2丁目6番3号

(72) 発明者 清水 祐子

三重県鈴鹿市伊船町1900番地 鈴鹿富士ゼ

ロックス株式会社内

(74) 代理人 100075476

弁理士 宇佐見 忠男

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 厚膜形成用コーティング液、厚膜形成部材および厚膜形成方法

(57) 【要約】 (修正有)

【課題】被膜の超撥水性や離型性が低下せず、被膜に亀裂発生の恐れのない厚膜の有機・無機ハイブリッド膜をゾルゲル法で形成するための厚膜形成用コーティング液、厚膜形成部材および厚膜形成方法を提供する。

【解決手段】 金属および／または半金属アルコキシドと有機ケイ素化合物とを含むゾル液であって、金属および／または半金属アルコキシドを溶媒1リットルに対して2.5mol以上含む厚膜形成用コーティング液。また有機ケイ素化合物は末端シラノールポリジメチルシロキサンであり、コーティング液にはフィラーが添加され、フィラーはポリテトラフルオロエチレンである厚膜形成用コーティング液。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】金属および／または半金属のアルコキシドと、有機ケイ素化合物とを含むゾル液であって、該金属および／または半金属のアルコキシドを溶媒 1 リットルに対して 2.5 mol 以上含むことを特徴とする厚膜形成用コーティング液

【請求項 2】該有機ケイ素化合物は、末端シラノールポリジメチルシロキサンである請求項 1 に記載の厚膜形成用コーティング液

【請求項 3】該コーティング液にはフィラーが添加されている請求項 1 または 2 に記載の厚膜形成用コーティング液

【請求項 4】該フィラーはポリテトラフルオロエチレンである請求項 1 ～ 3 に記載の厚膜形成用コーティング液

【請求項 5】請求項 1 ～ 4 に記載の厚膜形成用コーティング液を基材表面にコーティングして厚さ 20 μm 以上の有機・無機ハイブリッド厚膜を形成したことを特徴とする厚膜形成部材

【請求項 6】該基材は電子写真装置用の転写および／または定着部材である請求項 5 または 6 に記載の厚膜形成部材

【請求項 7】請求項 1 ～ 4 に記載の厚膜形成用コーティング液を基材表面にコーティングし、加熱処理することによって該基材上に厚さ 20 μm 以上の有機・無機ハイブリッド厚膜を形成することを特徴とする厚膜形成方法

【請求項 8】該基材は電子写真装置用の転写および／または定着部材である請求項 7 に記載の厚膜形成方法

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明はゾルゲル法で厚膜を形成するための厚膜形成用コーティング液、ゾルゲル法で表面に厚膜を形成した部材および厚膜形成方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】金属または半金属のアルコキシドと、有機ケイ素化合物とを含むゾル液を基材に塗布し、加熱処理して得られる有機・無機ハイブリッド被膜は優れた離型性、超撥水性を示し、例えば電子写真装置用の中間転写ベルトや定着ロール等の表面に有用である。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】上記中間転写ベルトや定着ロールの基材は、ポリイミド、ポリカーボネート、ポリブチレンテレフタレート、ポリアミド等の熱可塑性樹脂等であるが、該基材表面には凹凸があり、上記被膜が薄いと被膜表面が基材表面の凹凸に影響されて被膜の超撥水性や離型性が低下し、また被膜に亀裂が生じる恐れもある。

【0004】

【課題を解決するための手段】本発明は上記課題を解決するための手段として、金属および／または半金属のア

ルコキシドと、有機ケイ素化合物とを含むゾル液であって、該金属および／または半金属のアルコキシドを溶媒 1 リットルに対して 2.5 mol 以上含む厚膜形成用コーティング液を提供するものである。

【0005】該有機ケイ素化合物は、末端シラノールポリジメチルシロキサンであることが望ましい。

【0006】該コーティング液にはフィラーが添加されていることが望ましく、該フィラーはポリテトラフルオロエチレンであることが望ましい。

【0007】また本発明は、上記厚膜形成用コーティング液を基材表面にコーティングして厚さ 20 μm 以上の有機・無機ハイブリッド厚膜を形成した厚膜形成部材を提供するものである。

【0008】該基材として電子写真装置用の転写および／または定着部材が適用されることが有用である。

【0009】更に本発明は、上記厚膜形成用コーティング液を基材表面にコーティングし、加熱処理することによって該基材上に厚さ 20 μm 以上の有機・無機ハイブリッド厚膜を形成する厚膜形成方法を提供するものである。

【0010】該基材として電子写真装置用の転写および／または定着部材が適用されることが有用である。

【0011】

【作用】有機・無機ハイブリッド厚膜を 20 μm 以上とすることによって、基材表面の凹凸が略被覆吸収され、従って本発明の部材の表面は基材表面の凹凸に影響されなくなり、表面の超撥水性や離型性が確保され亀裂が確実に防止される。本発明に使用するコーティング液において、溶媒に対して金属および／または半金属のアルコキシドの濃度を 2.5 mol/l 以上とすることで、該コーティング液の粘度が高くなり基材上に保持されやすくなり、基材上に塗布されるコーティング液の量を多くすることが出来、よって何度も塗布を繰返すことなく一回の塗布で厚さ 20 μm 以上の厚膜を形成することが出来る。

【0012】またコーティング液にフィラーを分散させることで、該コーティング液の粘度を高くすることが出来、よって該コーティング液を用いることでより厚さの大きな厚膜を容易に形成することが出来る。

【0013】

【発明の実施の形態】以下、本発明を詳細に説明する。

〔厚膜形成用コーティング液〕本発明の厚膜形成用コーティング液は、金属および／または半金属のアルコキシドと、有機ケイ素化合物とを含むゾル液であって、該金属または半金属のアルコキシドが溶媒 1 リットルに対して 2.5 mol 以上含まれている。

【0014】上記アルコキシドを形成する金属または半金属の種類としては、アルミニウム、ケイ素、チタン、バナジウム、マンガン、鉄、コバルト、亜鉛、ゲルマニウム、イットリウム、ジルコニウム、ニオブ、カドミウ

ム、タンタル等のアルコキシドを形成しうる金属または半金属が挙げられる。

【0015】またアルコキシドの種類は特に限定されることなく、例えば、メトキシド、エトキシド、プロポキシド、イソプロポキシド、ブトキシド等が挙げられ、更には、アルコキシ基の一部をβ-ジケトン、β-ケトエステル、アルカノールアミン、アルキルアルカノールアミン等で置換したアルコキシド誘導体であってもよい。

【0016】上記有機ケイ素化合物としては、例えば、ジアルキルジアルコキシシラン、末端シラノールポリジメチルシロキサン等を使用することが出来る。該ジアルキルジアルコキシシランとしては、例えば、ジメチルジメトキシシラン、ジメチルジエトキシシラン、ジメチルジプロポキシシラン、ジメチルジブトキシシラン、ジエチルジメトキシシラン、ジエチルジエトキシシラン、ジエチルジプロポキシシラン、ジエチルジブトキシシラン、ジプロピルジメトキシシラン、ジプロピルジエトキシシラン、ジプロピルジプロポキシシラン、ジプロピルジブトキシシラン、ジフェニルジメトキシシラン、ジフェニルジエトキシシラン、ジフェニルジプロポキシシラン、ジフェニルジブトキシシラン等が挙げられる。上記末端シラノールポリジメチルシロキサンは、重量平均分子量が400~10000であることが好ましい。

【0017】また、上記有機ケイ素化合物のフッ素置換体であるフッ素置換有機ケイ素化合物としては、上記有機ケイ素化合物の水素をフッ素で置換したものを例示することが出来る。そのような化合物としては、例えば、 $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ 等が挙げられる。

【0018】上記金属および／または半金属のアルコキシドの加水分解物と、上記有機ケイ素化合物等の有機成分とを溶媒に加え、攪拌して厚膜形成用コーティング液を調製する。なお該金属および／または半金属のアルコキシドの加水分解物は溶媒1リットルに対して2.5mol以上添加される。

【0019】上記有機成分は、加水分解前のアルコキシドに対して配合してもよいし、加水分解したアルコキシドに対して配合してもよい。なおアルコキシドの加水分解反応を促進させるために、所望により塩酸、リン酸、酢酸等の触媒を適宜使用してもよい。

【0020】上記溶媒としては、上記金属および／または半金属アルコキシドと上記有機成分を均一に分散、溶解出来る溶媒であれば特に限定されることなく、例えば、メタノール、エタノール、プロパノール、イソプロパノール、メトキシメタノール、メトキシエタノール、エトキシメタノール、エトキシエタノール等の各種アルコールの他、アセトン、メチルエチルケトン等の水溶性有機溶媒が一般的に使用される。

【0021】上記有機成分としてジアルキルアルコキシシランを使用する場合、無機成分であるアルコキシドと

の配合比は、有機成分／（有機成分＋無機成分）のモル比が0.5~0.95となる範囲であるのが好ましい。該モル比が0.5未満では、得られる被膜が剥離したり、クラックが生じるおそれがあり、該モル比が0.95を超えると、得られる被膜の表面硬度が著しく低下するおそれがある。

【0022】また、上記有機成分として末端シラノールポリジメチルシロキサンを使用する場合、無機成分であるアルコキシドとの配合比は、有機成分／（有機成分＋無機成分）のモル比が0.1~0.7となる範囲であるのが好ましい。該モル比が0.1未満では、得られる被膜が固く脆くなり、弾性変形しなくなるおそれがあり、該モル比が0.7を超えると、有機成分と無機成分との反応物がゲル化しない場合がある。

【0023】なお、この末端シラノールポリジメチルシロキサンとアルコキシドとを反応させると、アルコキシドのアルコキシ基が水酸基に置換され、その水酸基が末端シラノールポリジメチルシロキサンの末端のシラノール基と脱水・縮合反応を起こし、エラストマーが形成される。

【0024】以上のようにして得られる厚膜形成用コーティング液には、コーティング液の粘度を更に高めるためにフィラーを添加、混合分散させてもよい。

【0025】上記フィラーとしては、炭酸カルシウム、タルク、ベントナイト等あるいは、酸化ケイ素、酸化アルミニウム、酸化チタン、酸化ジルコニウム等の酸化物粉末、黒鉛粉末等が例として挙げられる。更にフィラーとしては、ステアリン酸やシロキサン等の潤滑剤で表面処理された上記酸化物粉末や金属粉末等のような固体潤滑粉末も使用される。このような固体潤滑剤粉末をフィラーとして添加すると、得られる厚膜の接触角が145°以上の超撥水性を示すようになる。該フィラーの平均粒子径が0.005~50μmの範囲のものが好ましい。また上記フィラーの添加量は上記厚膜形成用コーティング液に対して1~40重量%の範囲が好ましい。

【0026】上記フィラーが添加された厚膜形成用コーティング液は、所望の攪拌装置で攪拌することで、フィラーは該厚膜形成用コーティング液に均一に分散される。該厚膜形成用コーティング液には金属および／または半金属のアルコキシドが溶媒1リットルに対して2.5mol以上含まれるので粘度は2500~4000cPと高く、数時間放置してもフィラーの沈降は見られない。

【0027】〔厚膜形成方法〕上記厚膜形成用コーティング液を用いて、基材表面に塗布する。

【0028】基材としては例えば合成樹脂、ガラス、金属、セラミック等がある。本発明が特に有用に適用されるのは、例えば、電子写真装置用転写定着部材である。該転写定着部材とは、中間転写ベルト、中間転写ドラム、転写定着ベルト等であって、その材料としては、例

例えば、ポリイミド樹脂（PI）、ポリカーボネート樹脂（PC）、ポリブチレンテレフタレート（PBT）、ポリアリレート（PAR）、ポリエチレンナフタレート（PEN）、ポリエチレンテレフタレート（PET）等のポリエステル樹脂、ポリウレタン樹脂（PU）、ポリアミド樹脂（PA）等の熱可塑性樹脂が挙げられ、それぞれ単独でまたは混合して用いられ、あるいはポリマーアロイとして用いられる。

【0029】基材が樹脂材料からなる場合にあっては、コーティング液を上記部材上に塗布する前に、予め該部材表面の汚れを落しておき、紫外線照射処理またはNaOH化学エッチングで処理してもよい。

【0030】上記基材表面に厚膜形成用コーティング液を塗布する方法としては、公知の方法を利用することが出来、例えば、ディップコート、スプレーコート、ロールコート、フローコート等の方法を利用することが出来る。

【0031】上記したように基材表面に塗布されたコーティング液は、加熱処理され厚膜が形成される。通常、該加熱処理の条件は、60～450℃×20秒～7時間

であるのが好ましい。

【0032】なお発明における厚膜とは20μm以上の膜厚を有する膜であり、本発明の厚膜形成法によって、基材に厚膜形成用コーティング液の塗布および加熱処理を施すことで厚膜が基材表面上に20～100μmの膜厚で形成される。

【0033】また本発明の厚膜は、有機成分とくに末端シラノールポリジメチルシロキサンを使用した場合、ポリジメチルシロキサンの主骨格となっているフレキシブルなシロキサン結合のため優れた可撓性および弾性を示し、上記基材に対しては良好な密着性を示す。

【0034】〔厚膜形成部材〕厚膜形成部材とは、上記厚膜形成コーティング液を用いて上記厚膜形成方法で基材表面上に厚膜が形成されたものであり、該基材としては、例えば、上記した電子写真装置用転写定着部材等が適用される。

【0035】以下、実施例より本発明を更に具体的に説明するが、本発明の範囲はこれらの実施例に限定されるものではない。

〔実施例1〕無機成分としてテトライソプロポキシチタンを使用し、有機成分として末端シラノールポリジメチルシロキサン（重量平均分子量 6000）を使用し、エタノールを溶媒とし該末端シラノールポリジメチルシロキサン：該テトライソプロポキシチタン：アセト酢酸エチル：水：エタノールを0.25：1：2：2：3の配合比にて混合して0.5時間充分撹拌することによって、該テトライソプロポキシチタンの十分な加水分解と、一部該末端ポリジメチルシロキサンとの縮合重合を行ない、厚膜形成用コーティング液を調製した。該テトライソプロポキシチタンのエタノールに対する濃度は5

7mol/l、該厚膜形成用コーティング液の粘度は85.57cPであった。上記厚膜形成用コーティング液が塗布される基材は、電子写真装置用の転写ロールポリイミド基材であって、該基材表面の汚れを十分落とし、更に紫外線照射処理を施した後、該基材をフローコートマシンにセットした。該フローコートマシンのコート液吐出部を0.15mm/secの速さでトラバースさせ、該基材上に上記コーティング液を塗布した。その後空気雰囲気下、200℃で0.5時間、350℃で0.1時間加熱処理して、該基材表面上に厚膜を形成した。

【0036】実施例1によって得られた厚膜の膜厚は50μmであり、表面粗さRaは0.03μm、鉛筆硬度はB、接触角は105°、静摩擦係数は0.16、動摩擦係数は0.07であり、このような厚膜を表面に有する転写ロールはトナーの離型性に優れている。

【0037】〔実施例2〕無機成分としてテトライソプロポキシチタンを使用し、有機成分として末端シラノールポリジメチルシロキサン（重量平均分子量 6000）を使用し、エタノールを溶媒とし該末端シラノールポリジメチルシロキサン：該テトライソプロポキシチタン：アセト酢酸エチル：水：エタノールを0.25：1：2：2：3の配合比にて混合して0.5時間充分撹拌することによって、該テトライソプロポキシチタンの十分な加水分解と、一部該末端ポリジメチルシロキサンとの縮合重合を行ない、更に粒径5±2μmのポリテトラフルオロエチレン粒子を20重量%添加し混合撹拌して厚膜形成用コーティング液を調整した。該混合撹拌は、真空脱泡撹拌装置で公転1600rpm、自転500rpm、5分間撹拌の条件で2回行なった。なお該テトライソプロポキシチタンのエタノールに対する濃度は5.7mol/l、該厚膜形成用コーティング液の粘度は572cPであった。上記厚膜形成用コーティング液が塗布される基材は電子写真装置用定着ロールのポリアリレート-ポリエチレンナフタレートポリマーアロイ（PAR-PEN）基材であって、該基材表面の汚れを十分落とし、更に紫外線照射処理を施した後、該基材をフローコートマシンにセットした。該フローコートマシンのコート液吐出部を0.15mm/secの速さでトラバースさせ、該基材上に上記コーティング液を塗布した。その後空気雰囲気下、200℃で0.5時間、350℃で0.1時間加熱処理して、該基材表面上に厚膜を形成した。

【0038】実施例2によって得られた厚膜の膜厚は55μmであり、表面粗さRaは2.80μm、鉛筆硬度はB、接触角は125°であり、このような厚膜を表面に有する定着ロールはトナーの付着性が小さい。

【0039】〔実施例3〕無機成分としてテトライソプロポキシチタンを使用し、有機成分として末端シラノールポリジメチルシロキサン（重量平均分子量 6000）を使用し、エタノールを溶媒とし該末端シラノール

ポリジメチルシロキサン：該テトライソプロポキシチタン：アセト酢酸エチル：水：エタノールを0.25：1：2：2：3の配合比にて混合して0.5時間充分攪拌することによって、該テトライソプロポキシチタンの十分な加水分解と、一部該末端ポリジメチルシロキサンとの縮合重合を行ない、更に粒径 $5 \pm 2 \mu\text{m}$ のポリテトラフルオロエチレン粒子を30重量%添加し混合攪拌して厚膜形成用コーティング液を調整した。該混合攪拌は、真空脱泡攪拌装置で公転1600rpm、自転500rpm、5分間攪拌の条件で2回行なった。なお該テトライソプロポキシチタンのエタノールに対する濃度は5.7mol/l、該厚膜形成用コーティング液の粘度は3110cPoであった。上記厚膜形成用コーティング液が塗布される基材は電子写真装置用転写定着ベルトのPAR-PEN基材であって、該基材表面の汚れを十分落し、更に紫外線照射処理を施した後、該基材をフローコートマシンにセットした。該フローコートマシンのコート液吐出部を0.15mm/secの速さでトラバースさせ、該基材上に上記コーティング液を塗布した。その後空気雰囲気下、200℃で0.5時間、350℃で0.1時間加熱処理して、該基材表面上に厚膜を形成した。

【0040】実施例3によって得られた厚膜の膜厚は67.5 μm であり、表面粗さRaは3.10 μm 、鉛筆硬度はB、接触角は145°であった。

【0041】〔比較例〕無機成分としてテトライソプロポキシチタンを使用し、有機成分として末端シラノールポリジメチルシロキサン（重量平均分子量6000）を使用し、エタノールを溶媒とし該末端シラノールポリジメチルシロキサン：該テトライソプロポキシチタン：アセト酢酸エチル：水：エタノールを0.25：1：2：2：10の配合比にて混合して0.5時間充分攪拌することによって、該テトライソプロポキシチタンの十分な加水分解と、一部該末端ポリジメチルシロキサンと

の縮合重合を行ない、コーティング液を調製した。該テトライソプロポキシチタンのエタノールに対する濃度は1.7mol/l、該コーティング液の粘度は42.68cPoであった。上記コーティング液が塗布される基材は、上記実施例1と同様転写ロールのポリイミド基材であって、該基材表面の汚れを十分落し、更に紫外線照射処理を施した後、該基材をフローコートマシンにセットした。該フローコートマシンのコート液吐出部を0.15mm/secの速さでトラバースさせ、該基材上に上記コーティング液を塗布した。その後空気雰囲気下、200℃で0.5時間、350℃で0.1時間加熱処理して、該基材表面上に膜を形成した。

【0042】比較例によって得られた膜の膜厚は8.24 μm であり、鉛筆硬度はB、接触角は105°であった。

【0043】上記実施例では、溶媒であるエタノールに対する金属アルコキシドであるテトライソプロポキシチタンのモル濃度が5.7mol/lであること、また実施例2および3にあっては厚膜形成用コーティング液にポリテトラフルオロエチレン粒子が分散されたこともあって、いずれの実施例においても1回のコーティングで厚膜の膜厚は、50 μm （実施例1）、55 μm （実施例2）、67.5 μm （実施例3）であり、いずれも20 μm 以上となった。一方、比較例ではテトライソプロポキシチタンのモル濃度が1.7mol/lであり、この場合には膜厚が8.24 μm の薄い膜しか得ることが出来なかった。

【0044】

【発明の効果】本発明は、金属および/または半金属のアルコキシドを有機ケイ素化合物とを含むゾル液であるコーティング液の金属および/または半金属のアルコキシド含有量を2.5mol以上として該コーティング液の粘度を拡大せしめたので基材表面に厚膜を簡単に形成することが出来る。

フロントページの続き

(51) Int. Cl. ⁷	識別記号	F I	テ-マ-ト* (参考)
C 0 9 D 185/00		C 0 9 D 185/00	
G 0 3 G 15/16	1 0 3	G 0 3 G 15/16	1 0 3
15/20	1 0 1	15/20	1 0 1
	1 0 3		1 0 3
(72) 発明者 信藤 卓也		(72) 発明者 山田 紀子	
三重県鈴鹿市伊船町1900番地 鈴鹿富士ゼ		千葉県富津市新富20-1 新日本製鐵株式	
ロック株式会社内		会社技術開発本部内	
(72) 発明者 片山 真吾			
千葉県富津市新富20-1 新日本製鐵株式			
会社技術開発本部内			

F ターム(参考) 2H032 AA05 BA05 BA09 BA23
2H033 AA09 AA16 AA21 BA11 BA12
BA58 BB03 BB05 BB13 BB14
BB29 BB30
4D075 BB26Z BB92Z CA03 CA06
CA07 CA13 CA36 DB01 DB13
DB14 DB48 DB50 DB53 DC19
DC21 EA12 EB18 EB43 EC08
EC13 EC54
4J038 CD122 DL031 DL161 GA03
GA12 JC38 KA03 KA20 PA19
PB08 PC02 PC03 PC08